

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-108686

(43)Date of publication of application : 09.04.1992

(51)Int.Cl.

C30B 15/22  
C30B 27/02  
H01L 21/208

(21)Application number : 02-228822

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 30.08.1990

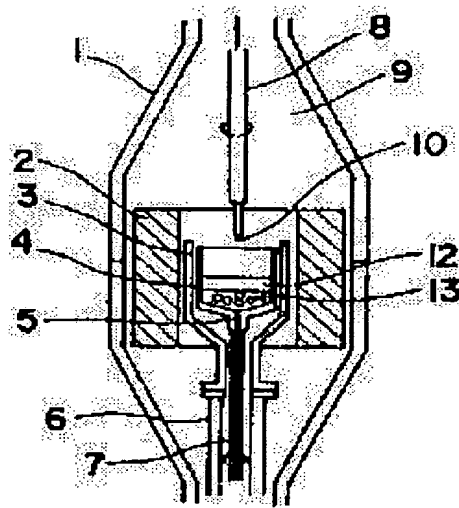
(72)Inventor : YOSHIDA KIYOTERU  
OZAWA SHOICHI  
KIJIMA TAKASHI  
SUZUKI YUZURU

## (54) GROWING METHOD FOR COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To drastically enhance the crystallization yield of single crystal by immersing seed crystal in the melt of a raw material and thereafter slowly lowering the temp. of the melt by the specified conditions, and growing single crystal to a necessary shape and then starting pulling-up thereof.

**CONSTITUTION:** A crucible 4 is provided to the inside of a high-pressure vessel 1 filled with inert gas 9 and holds both melt 13 for a raw material of a compound semiconductor and a liquid sealer 12 for covering the top face of this melt 13. After seed crystal 10 of the compound semiconductor is brought into contact with the top face of the melt 13, the seed crystal 10 is pulled up to the upper part. Thereby, single crystal is grown by slowly coagulating the melt 13. The following means are adopted in the above-mentioned method. In other words, after the seed crystal 10 is attached to the top face of the melt 13, the temp. thereof is lowered by 6-12° C and crystal is grown on the seed crystal 10. Firstly, rotation of the crucible 4 is gradually increased without pulling up the seed crystal 10. The temp. in the center part of the melt 13 is lowered. After elapse of 0.5-2 minutes, furthermore, the temp. of the melt is slowly lowered at the lowering rate of -0.21 to -0.88° C/minute and crystal is grown in the lateral direction. At a point of time when crystal reaches a prescribed shape, the seed crystal 10 is pulled up at the specified pulling-up velocity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>C 30 B 15/22  
27/02  
H 01 L 21/208

識別記号

P

庁内整理番号

8924-4G  
8924-4G  
7353-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体単結晶の成長方法

⑯ 特 願 平2-228822

⑰ 出 願 平2(1990)8月30日

⑱ 発 明 者 吉 田 清 輝 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 小 沢 章 一 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 木 島 孝 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 鈴 木 譲 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

⑳ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 箕 浦 清

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

化合物半導体単結晶の成長方法

## 2. 特許請求の範囲

不活性ガスを充填した高圧容器内に、化合物半導体の原料融液と、該融液の上面を覆う液体封止剤を収納したルツボを設置し、化合物半導体の種結晶を原料融液上面に接触した後、種結晶を上方に引上げることにより、原料融液を徐々に凝固させて単結晶を成長させる方法において、原料融液上面に種結晶をつけた後、融液温度を8〜12℃下げて種結晶に結晶を成長させ、先ず種結晶を引上げずにルツボの回転を徐々に上げて融液中心部の温度を下げ、0.5〜2分後にさらに融液の温度を-0.21〜-0.88℃/minの降下レートで徐々に冷却し、結晶を横方向に成長させ、結晶が所定形状に到達した所で一定の引上速度で種結晶を引上げることとを特徴とする化合物半導体単結晶の成長方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は化合物半導体単結晶の成長方法に関するもので、特に引上げる単結晶の両部からの双晶発生を抑止したものである。

〔従来の技術〕

従来液体封止引上法(LEC法)による化合物半導体単結晶の成長方法としては、第4図に示すように高圧チャンバー(1)内に設けたホットゾーン(2)内にヒーター(3)とルツボ(4)を設置し、高圧チャンバー(1)内に不活性ガス(5)を充填し、ルツボ(4)内に化合物半導体の原料融液(6)を保持せしめ、その上面を液体封止剤(7)で覆う。ルツボ(4)下端にはルツボ軸(7)を設けてルツボ(4)を回転できるようにし、ルツボ(4)の上方には下端に種結晶(8)を取付けた回転引上軸(9)を設ける。このようにして原料融液(6)の上面に種結晶(8)を接触させて引上げることにより、原料融液(6)を徐々に凝固させて種結晶(8)に単結晶(10)を成長させている。尚図において(5)は熱電対、(6)は電極を

示す。

なお実際に単結晶を成長させるためには、特定の面方位、例えば(001)方位、(111)方位を有する種結晶を原料融液の表面に浸し、融液を徐々に冷却しながら種結晶を成長させることにより、成長結晶に一定の肩角度をつけてから引上げる方法が良好で、このようにすれば双晶或いは多結晶発生を抑えながら単結晶を成長させることができる。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

このように一定の肩角度をつけて単結晶を引上げる際、化合物半導体単結晶、例えばInP等の積層欠陥エネルギーの小さい材料は、なおこの肩部より双晶が発生しやすく、単結晶化が難しかった。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明はこれに鑑み種々検討の結果、肩部からの双晶発生を抑止し、結晶頭部より単結晶を育成することができる化合物半導体単結晶の成長方法を開発したものである。

このようにして融液の温度を6～12℃下げ、0.5～2分後に-0.21～-0.88℃/minの温度降下レートで温度を下げることにより、種結晶より結晶を横方向に成長させることができる。その後ルツボの回転数を徐々に上げていくことにより、結晶を更に大きくする。通常ルツボの回転を上昇させると融液の中心部の温度が下がるため、ルツボの回転数を5rpmから15rpmに変えることにより、融液の中心部の温度を8℃程度下げることができる。

このようにしてルツボの回転を上げることにより、結晶を横方向に広げ、結晶形状を必要形状に近づけ、温度降下レートを-0.15℃/minと小さくし、必要な直径(60～65mm)に到達したところで種結晶を10mm/hrの速度で上方に引上げる。

このようにして種結晶を融液につけ、種結晶を引上げることなく、単結晶を必要な形状まで広げることにより、ツイン又はデンドライトの発生を抑制し、仮にツインが入っても結晶の再

即ち本発明は、不活性ガスを充填した高压容器内に、化合物半導体の原料融液と、該融液の上面を覆う液体封止剤を収納したルツボを設置し、化合物半導体の種結晶を原料融液上面に接触した後、種結晶を上方に引上げるにより、原料融液を徐々に凝固させて単結晶を成長させる方法において、原料融液上面に種結晶をつけた後、融液温度を6～12℃下げて種結晶に結晶を成長させ、先ず種結晶を引上げずにルツボの回転を徐々に上げて融液中心部の温度を下げ、0.5～2分後にさらに融液の温度を-0.21～-0.88℃/minの降下レートで徐々に冷却し、結晶を横方向に成長させ、結晶が所定形状に到達した所で一定の引上速度で種結晶を引上げることを特徴とするものである。

#### 〔作 用〕

本発明は上記の如く、原料融液中に種結晶を下げて、原料融液中に種結晶の先端をつけ、先ず最初は種結晶を引上げずに結晶成長を開始する。尚種結晶は3rpm程度で回転させる。

溶融が可能となり、この方法を繰返すことにより、結晶頭部を完全に単結晶化することができ、単結晶化の歩留りを大幅に向上することができる。

#### 〔実施例〕

以下本発明を実施例について説明する。

##### 実施例 1

第1図に示すLEC装置を用いて、InPの単結晶成長を行った。図において(1)は高压チャンパー、(2)はホットゾーン、(3)はヒーター、(4)はルツボ、(5)は熱電対、(6)は電極、(7)はルツボ軸、(8)は引上げ軸、(9)は不活性ガス、(10)は種結晶、(11)はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(12)はInPポリ結晶原料を示す。

チャージしたInP結晶は1.2kg、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は200g、ルツボは石英ルツボで直径4インチサイズのものを使用した。InP種結晶は(001)方位のもので、ヒータはワインカップ型のものを用いた。高压チャンパー内にはアルゴン又はN<sub>2</sub>ガスを導入し、ガス圧を35kg/cm<sup>2</sup>と

した。

このようにしてInPポリ結晶原料を溶融し、ルツボ内の温度を1070℃(InP融点温度である1062°以上)とし、InPの融液ができた後、種結晶を下げて融液中に種結晶の先端をつける。融液中に種結晶をつけてから15分後(融液内の温度が安定した後)に結晶成長を開始する。ここからの温度の下げかた及びルツボの回転のしかたを第2図を用いて説明する。尚種結晶の回転は3rpmである。

まず、融液温度を7℃程度下げ、50秒後にルツボ温度を $-0.21^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の温度降下レートで下げることにより、種結晶の4つの角に結晶が成長しはじめる。この成長をはじめた結晶を更に大きくするため、ルツボの回転を徐々に上げていく。通常ルツボの回転を上昇させると、融液の中心部の温度が下がり、ルツボの回転を $-5\text{rpm}$ より $-15\text{rpm}$ に変えることにより、8℃程度融液の温度を下げるができる。このようにしてルツボの回転を上げることにより、結晶

を横方向に広げ、結晶形状が必要形状に近づいたところで、温度降下レートを小さくする( $-0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )。こうして必要な直径(60~65mmφ)に到達した所で、種結晶を10mm/hrの速度で引上げ、結晶を成長させた。その結果ツイン又はデンドライトの発生を抑制し、良好なInP単結晶を得ることができた。

#### 実施例2

実施例1と同様にしてInP単結晶の成長を行った。この場合温度の下げかた及びルツボの回転のしかたは第3図の通りである。

これは成長開始時の温度の下げかたを2段階に分けて行なう場合で、温度を段階的に下げたとき、温度のオーバーシュートが大きくなってリメルトしたりする場合に行なう。リメルトすると最初に広がった結晶がとけてしまい、次に成長するとき、ツインが種結晶の直下より入ってしまうためである。

溶融の状況によっては、ルツボの回転を8回転より15回転に徐々に上げていく場合もある。

これは融液内の過冷却度が小さい場合で、回転数を変化させるときツイン又はデンドライトが入りやすい場合である。温度降下レートも $-0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と前述の実施例1の場合の2倍としている。結晶の広がりかたが遅い場合は、温度降下レートを大きくする( $-1^{\circ}\text{C}/\text{min} < \Delta T / \Delta t < -0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )。

途中でツイン又はデンドライトが発生した場合は、再度溶融して種づけを再度繰返す。この方法は結晶を引上げなくても、結晶頭部を必要直径(60~65mmφ)になるまで、単結晶かどうかを確認しながら結晶成長を行なうことができる利点がある。従来の翼角度を作る方法では必要直径に到達するまでにツインが入ると結晶頭部がB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から出てしまい、再溶融ができなくなってしまう。この点が結晶頭部をフラットトップにした場合の大きな利点である。

以上の点を考慮して第3図の条件に従ってInP単結晶を成長した。その結果実施例1と同様良好な単結晶が得られた。

このフラットトップで結晶を引上げる方法は頭部を必要直径まで単結晶化できれば、そのまま一定温度で結晶を引上げればよく、単結晶成長に非常に有利である。この結晶成長方法はGaAs, GaSb, InSb, InAs等他の化合物半導体の結晶成長にも応用できる。

#### (発明の効果)

このように本発明によれば、種づけ後結晶を引上げることなく、単結晶を必要形状まで広げることができ、更にツイン又はデンドライトの発生も単結晶を引上げずに確認でき、仮にツインが入っても結晶を再度溶融して種づけを繰返すことができ、この方法によって結晶頭部は完全に単結晶でき、単結晶化歩留りも大幅に向上する等工業上顕著な効果を奏するものである。

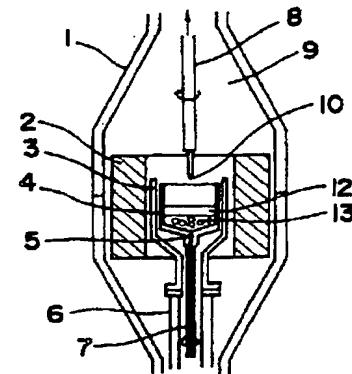
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明におけるLEC装置の一例を示す概略図、第2図は本発明の一実施例における結晶成長開始時における溶融温度の下げかたとルツボ回転の経時変化を示す説明図、第3図

は本発明の他の実施例における成長開始時の温度の下げかたとルツボの回転数の上昇のしかたを示す説明図、第4図は従来の化合物半導体単結晶の成長方法の一例を示す概略図である。

- 1…高圧チャンパー
- 2…ホットゾーン
- 3…ヒータ
- 4…ルツボ
- 7…ルツボ軸
- 8…引上げ軸
- 9…不活性ガス
- 10…種結晶
- 11…単結晶
- 12…液体封止剤
- 13…原料融液

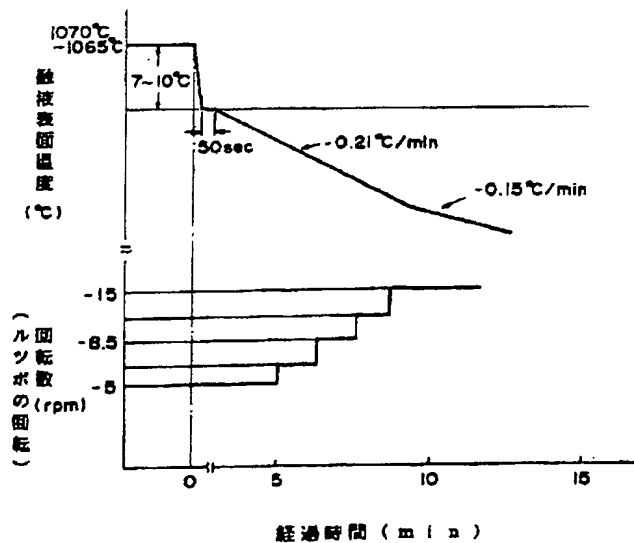
第1図



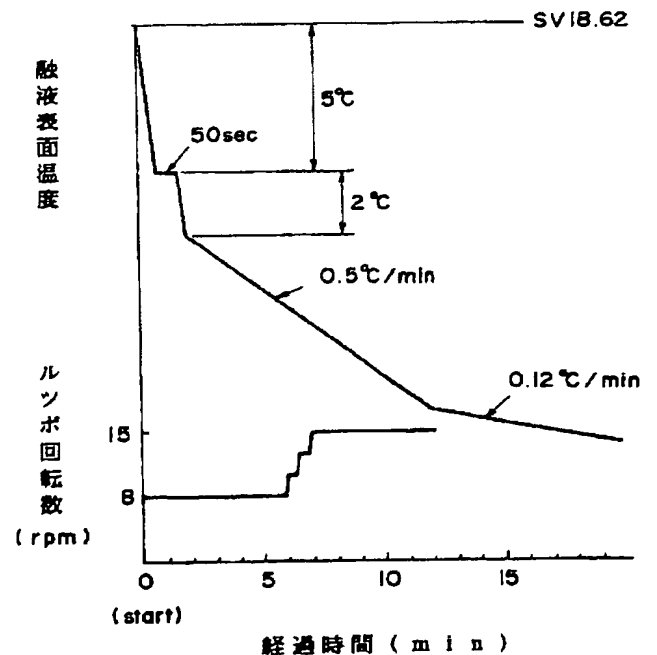
代理人 弁理士 箕 浦 清



第2図



第3図



第4図

